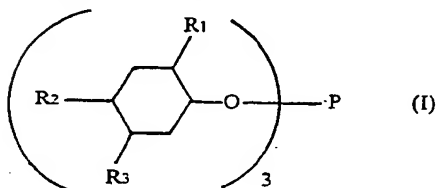




- 21 Gesuchsnummer: 2155/75
 61 Zusatz zu:
 62 Teilgesuch von:
 22 Anmeldungsdatum: 20. 02. 1975
 30 Priorität:
 24 Patent erteilt: } 28. 09. 1979
 45 Patentschrift veröffentlicht: }
 73 Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel
 74 Vertreter:
 72 Erfinder: Dr. Horst Zinke, Ernsthofen, Dr. Hans Joachim Lorenz, Bensheim-Auerbach
 (Bundesrepublik Deutschland), und Helmut Linhart, Reinach (Schweiz)

54 Stabilisatorsystem für Polyolefine, bestehend aus einem symmetrischen Triarylphosphit und einem phenolischen Antioxidans

57 Stabilisatorsysteme, bestehend aus einem symmetrischen Triarylphosphit der allgemeinen Formel I



worin

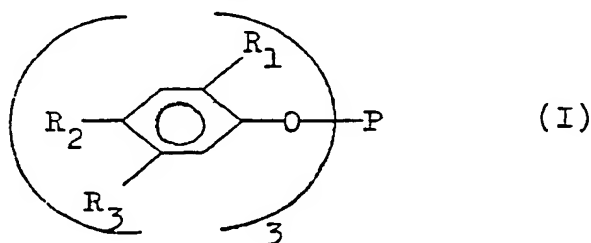
R₁ tert. Butyl, 1,1-Dimethylpropyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist und eines von

R₂ und R₃ Wasserstoff und das andere Wasserstoff, Methyl, tert. Butyl, 1,1-Dimethylpropyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist,

und einem phenolischen Antioxidans, entfalten eine besondere Wirksamkeit in Polyolefinen gegen Abbau- und Vernetzungsreaktionen, wie sie normalerweise bei der Verarbeitung von Polyolefinen auftreten. Diese besondere Wirksamkeit äussert sich namentlich in der ausgezeichneten Farblosigkeit der anfallenden Produkte.

PATENTANSPRÜCHE

1. Stabilisatorsystem für Polyolefine, bestehend aus einem symmetrischen Triarylphosphit der allgemeinen Formel I



worin

R₁ tert. Butyl, 1,1-Dimethylpropyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist und eines von

R₂ und R₃ Wasserstoff und das andere Wasserstoff, Methyl, tert. Butyl, 1,1-Dimethylpropyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist, und einem phenolischen Antioxidans.

2. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I

R₁ tert. Butyl und eines von R₂ und R₃ Wasserstoff und das andere Methyl oder tert. Butyl bedeuten.

3. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das phenolische Antioxidans ein Ester der β-(3,5-Di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure ist.

4. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das phenolische Antioxidans 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol ist.

5. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als zusätzliches Additiv Stearylalkohol enthält.

6. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphit Tris-(2,4-di-tert. butyl-phenyl)-phosphit ist.

7. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das phenolische Antioxidans Pentaerythritetra[3-(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] oder β-(3,5-Di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure-n-octadecylester ist.

8. Stabilisatorsystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphit Tris-(2,4-di-tert. butyl-phenyl)-phosphit ist.

9. Verwendung eines Stabilisatorsystems nach Anspruch 1 zum Stabilisieren von Polyolefinen.

10. Verwendung nach Anspruch 9 zum Stabilisieren von Polypropylen.

Es ist bekannt, Triester der phosphorigen Säure als Stabilisatoren in Polyolefinen einzusetzen. Ebenfalls ist z.B. in J. Voigt, «Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme», 1. Aufl. Springer-Verlag 1966, Seite 323, die Kombination von Phosphorigsäureestern mit andern Antioxidantien als deren bevorzugte Anwendungsform hingestellt.

Namentlich ist aus US 3 558 554 bekannt, die Dreierkombination «arylgruppenhaltiges Phosphit» – «phenolische Verbindungen» – «thioaliphatische Ester» in Polyolefinen zu verwenden.

Unter den «arylgruppenhaltigen Phosphiten» finden sich viele gemischt substituierte (unsymmetrische) Phosphite, d. h. solche, die intermolekulare Umesterungsreaktionen eingehen, flüchtig sind und leicht hydrolysierten, was zu schlechter Lagerstabilität und schlecht reproduzierbarer Wirksamkeit führt.

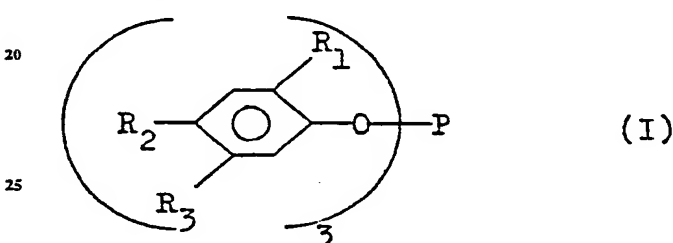
2

Zudem ist bei Zugabe thiodialiphatischer Ester unter den Bedingungen der Verarbeitung oft Verfärbung zu beobachten.

In US 2 997 454 wird auf die bessere Wirksamkeit von gemischten Alkyl-aryl(tri)phosphiten gegenüber Triarylphosphiten hingewiesen.

Weiter ist in US 3 533 989 die spezielle Zweierkombination von 2,6-ditert. butyl-4-methylphenol mit Polygard (Tris-p-nonyl-phenylphosphit) als Stabilisator für Polyolefine beschrieben. In demselben Patent wird die Verwendung von Tris-(2-tert. butyl-4-methylphenyl)-phosphit, gegebenenfalls in Kombination mit Polygard, gezeigt. Beide Kombinationen enthalten Polygard, welches wie die oben erwähnten Phosphite eine ölige Flüssigkeit mit den beschriebenen Nachteilen darstellt.

Die Erfindung betrifft ein Stabilisatorsystem für Polyolefine, bestehend aus einem symmetrischen Triarylphosphit der allgemeinen Formel I



worin R₁ tert. Butyl, 1,1-Dimethylpropyl, Cyclohexyl oder Phenyl und eines von R₂ und R₃ Wasserstoff und das andere Wasserstoff, Methyl, tert. Butyl, 1,1-Dimethylpropyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist, und einem phenolischen Antioxidans. Diese entfalten eine besondere Wirksamkeit in Polyolefinen gegen Abbau- und Vernetzungsreaktionen, wie sie normalerweise bei der Verarbeitung von Polyolefinen auftreten.

Diese besondere Wirksamkeit äußert sich namentlich in der ausgezeichneten Farblosigkeit des anfallenden Polymers, was einen Fortschritt gegenüber der in US 3 558 554 beschriebenen Dreierkombination als Stand der Technik darstellt. Zudem wird bessere Wirksamkeit gegenüber den in US 3 558 554 beschriebenen Kombinationen mit unsymmetrischen Phosphiten bzw. den in US 3 533 989 beschriebenen Kombinationen mit Tris-p-nonyl-phenylphosphit erzielt.

Die im erfindungsgemässen Stabilisatorsystem enthaltenen Phosphite stellen meist kristallisierte Festkörper dar, die auch gegen Hydrolyse, verglichen mit dem breiten Kreis der heute bekannten Phosphite, besonders stabil sind.

In der Formel I haben die Symbole bevorzugt folgende Bedeutung:

R₁: tert. Butyl, 1,1-Dimethylpropyl, eines von R₂ und R₃: Wasserstoff und das andere Methyl, tert. Butyl oder 1,1-Dimethylpropyl.

Besonders bevorzugt bedeuten

R₁ tert. Butyl und eines von R₂ und R₃ Wasserstoff und das andere Methyl oder tert. Butyl.

Besonders geeignete Verbindungen der Formel I sind z. B.:

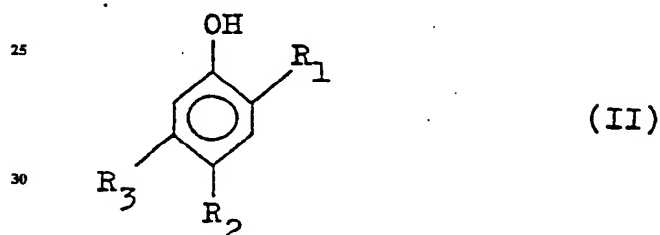
Tris-(2,5-ditert. butylphenyl)-phosphit
Tris-(2-tert. butylphenyl)-phosphit
Tris-(2-phenylphenyl)-phosphit
Tris-[2-(1,1-dimethylpropyl)-phenyl]-phosphit
Tris-[2,4-di-(1,1-dimethylpropyl)-phenyl]-phosphit
Tris-(2-cyclohexylphenyl)-phosphit
Tris-(2-tert. butyl-4-phenylphenyl)-phosphit.

Als Beispiele für phenolische Verbindungen sind zu nennen:
1. Einfache 2,6-Dialkylphenole, wie z.B.

- 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol.
2. Derivate von alkylierten Hydrochinonen, wie z.B.
- 2,5-Di-tert.butyl-hydrochinon,
2,5-Di-tert.amyl-hydrochinon,
2,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy-anisol,
3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy-anisol.
3. Hydroxylierte Thiodiphenyläther, wie z.B.
- 2,2'-Thiobis-(6-tert.butyl-4-methylphenol),
2,2'-Thiobis-(4-Octylphenol),
4,4'-Thiobis-(6-tert.butyl-3-methylphenol),
4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.
4. Alkyliden-bisphenole, wie z.B.
- 2,2'-Methylenbis-(6-tert.butyl-4-methylphenol),
2,2'-Methylenbis-(6-tert.butyl-4-äthylphenol),
4,4'-Methylenbis-(2,6-di-tert.butylphenol),
2,2'-Methylenbis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol],
1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,
2,2-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,
2,2-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,
2,2-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-
-n-dodecylmercapto-butan,
1,1,5,5-Tetra-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan,
Äthylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat].
5. O-, N- und S-Benzylverbindungen, wie z.B.
- 3,5,3',5'-Tetra-tert.butyl-4,4'-dihydroxydibenzyläther,
Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-amin,
Bis-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat.
6. Hydroxybenzylierte Malonester, wie z.B.
- 2,2-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-di-octadecylester,
2-(3-Tert.butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonsäuredi-octadecylester,
2,2-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-didodecylmercapto-äthylester.
7. Hydroxybenzyl-Aromaten, wie z.B.
- 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-tri-methylbenzol.
8. s-Triazinverbindungen, wie z.B.
- 7,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-anilino)-s-triazin,
1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.
9. Amide der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B.
- 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hexahydro-s-triazin,
N,N-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hexamethylendiamin.
10. Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Äthylenglykol, Thiodiäthylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, Trimethylol-äthan, Trimethylolpropan, Tris-hydroxyäthyl-isocyanurat.
11. Ester der β -(5-Tert.butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Neopentylglykol, 3-Thia-pentadecanol.
12. Acylaminophenole, wie z.B.
- N-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-stearinsäureamid,
Thiophosphorsäure-0,0-diäthylester-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-anilid.
13. Benzylphosphonate, wie z.B.
- 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäurediäthylester,

- 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-di-octadecylester.
14. Spiroverbindungen, wie z.B.
- 3,9-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-2,4,8,10-tetraspiro-[5,5]undecan,
3,9-Bis-[1,1-dimethyl-2(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-äthyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]undecan.
- Besonders bevorzugte phenolische Verbindungen sind

- 10 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol
Pentaerythrit-tetra[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]
 β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure-n-octadecylester
- 15 Thiodiäthylenglykol- β -[4-hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl]-propionat.
2,6-Di-tert.butyl-4-methyl-phenol.
- 20 Die Herstellung der Verbindungen der Formel I kann nach bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise durch Umsetzung eines Phenols der Formel II



mit Phosphortrichlorid in Gegenwart einer organischen Base bei 20–250°C ohne Lösungsmittel oder in einem inerten, aprotischen Lösungsmittel, oder durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II mit Triphenylphosphit, vorzugsweise ohne Lösungsmittel, in Gegenwart eines basischen Katalysators.

40 Mit dem erfindungsgemässen Stabilisatorengemisch können z.B. folgende Polyolefine stabilisiert werden:

1. Polymere, die sich von einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, wie Polyolefine, wie z.B.
- 45 Polyäthylen, das gegebenenfalls vernetzt sein kann, Polypropylen, Polyisobutylen, Polymethylbuten-1, Polymethylpenten-1, 2. Mischungen der unter 1 genannten Homopolymeren, wie z.B. Gemische von Polypropylen und Polyäthylen, Polypropylen und Polybuten-1, Polypropylen und Polyisobutylen.
- 50 3. Copolymere der dem unter 1 genannten Homopolymeren zugrundeliegenden Monomeren, wie Äthylen-Propylen-Copolymere, Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Äthylen-Buten-1-Copolymere, sowie Terpolymere von Äthylen und Propylen mit einem Dien, wie z.B.
- 55 Hexadien, Di-cyclopentadien oder Äthylidenbornen.

Die erfindungsgemässe Stabilisatormischung wird in einer Konzentration von

- 0,005 bis 5 Gew.-% bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-% besonders bevorzugt 0,005 bis 0,5 Gew.-%, berechnet auf das zu stabilisierende Material einverleibt. Die Einarbeitung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen, beispielsweise durch Trockenmischen des Polymeren mit einer der Verbindungen der Formel I und einem phenolischen Antioxidans und anschliessender Verarbeitung im Knetzer, Mischwalzwerk oder Extruder. Die genannten Additive können auch in der Form einer Lösung oder Dispersion auf das Polymere aufgebracht werden, wobei das Lösungsmittel nachträglich verdunstet wird.

Als Beispiele weiterer Additive, die das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem enthalten kann, sind zu nennen:

1. Aminoaryl-derivate, wie z. B.

Phenyl-1-naphthylamin,
Phenyl-2-naphthylamin,
N,N-Di-phenyl-p-phenylendiamin,
N,N-Di-2-naphthyl-p-phenylendiamin,
N,N'-Di-2-naphthyl-p-phenylendiamin,
N,N-Di-sec.butyl-p-phenylendiamin,
6-Äthoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin,
6-Dodecyl-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin,
Mono- und Dioctyliminodibenzyl,
polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin.
Octyliertes Diphenylamin,
Nonyliertes Diphenylamin,
N-Phenyl-N-cyclohexyl-p-phenylendiamin,
N-Phenyl-N-isopropyl-p-phenylendiamin,
N,N-Di-sec.octyl-p-phenylendiamin,
N-Phenyl-N-sec.octyl-p-phenylendiamin,
N,N-Di-(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin,
N,N'-Dimethyl-N,N'-di-(sec.octyl)-p-phenylendiamin,
2,6-Dimethyl-4-methoxyanilin,
4-Äthoxy-N-sec.butylanilin,
Diphenylamin-Aceton-Kondensationsprodukt,
Aldol-1-naphthylamin,
Phenothiazin.

Beim Einsatz dieser Gruppe ist mit Verfärbungserscheinungen zu rechnen.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z. B. das 5-Methyl-, 3,5-Di-tert.butyl-, 5'-Tert.butyl-, 5-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3,5-di-tert.butyl-, 5-Chlor-3-tert.butyl-5'-methyl-, 3'-sec.Butyl-5-tert.butyl-, 3-α-Methylbenzyl-5'-methyl-, 3-α-Methylbenzyl-5'-methyl-5-chlor-, 4'-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.amyl-, 3-Methyl-5-carbomethoxyäthyl-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.amyl-Derivat.

2.2. 2,4-Bis-(2'-hydroxyphenyl)-6-alkyl-s-triazine, wie z. B. das 6-Äthyl-, 6-Heptadecyl-, 6-Undecyl-Derivat.

2.3. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyl-, 4-Benzoyloxy-, 4,2,4-Trihydroxy-, 2-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.4. 1,3-Bis-(2'-hydroxybenzoyl)-benzole, wie z. B.

1,3-Bis-(2-hydroxy-4-hexyloxy-benzoyl)-benzol,
1,3-Bis-(2-hydroxy-4'-octyloxy-benzoyl)-benzol,
1,3-Bis-(2-hydroxy-4'-dodecyloxy-benzoyl)-benzol.

2.5. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B.

Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert.butylphenylester oder -octadecylester oder -2-methyl-4,6-di-tert.butylphenylester.

2.6. Acrylate, wie z. B.

α-Cyan-β,β-diphenylacrylsäure-äthylester bzw. -isooctylester, α-Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α-Cyano-β-methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, N-(β-Carbomethoxyvinyl)-2-methyl-indolin.

2.7. Nickelverbindungen, wie z. B.

Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetra-methylbutyl)-phenol], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden wie n-Butylamin, Triäthanolamin oder N-Cyclohexyl-di-äthanolamin, Nickelkomplexe des Bis-[2-hydroxy-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-sulfons, wie der 2:1-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden wie 2-Äthylcapronsäure, Nickeldibutylthiocarbamat,

Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylbenzyl-phosphonsäure-monoalkylestern wie vom Methyl-, Äthyl- oder Butylester, Nickelkomplexe von Ketoximen wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketonoxim, Nickel-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzoat, Nickelisopropylxanthogenat.

2.8. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B.

4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,

4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,

Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat,

10 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-2,4-dion.

2.9. Oxalsäurediamide, wie z. B.

4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2-Di-octyloxy-5,5'-di-

tert.butyl-oxanilid, 2,2-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert.

15 butyl-oxanilid, 2-Äthoxy-2'-äthyl-oxanilid, N,N-Bis-

(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Äthoxy-5-tert.

butyl-2-äthyl-oxanilid und dessen Gemisch mit 2-Äthoxy-2-

äthyl-5,4-di-tert.butyl-oxanilid, Gemische von ortho- und

para-Methoxy- sowie von o- und p-Äthoxydisubstituierte Ox-

20 aniliden.

3. Metalldesaktivatoren, wie z. B.

Oxanilid, Isophthalsäuredihydrazid, Sebacinsäure-bis-

phenylhydrazid, Bis-benzyliden-oxalsäuredihydrazid,

N,N'-Diacetyl-adipinsäuredihydrazid, N,N'-Bis-salicyl-

25 oyl-oxalsäuredihydrazid, N,N'-Bis-salicyloylhydrazin,

N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-

hydrazin, N-Salicyloyl-N-salicylalhydrazin, 3-Sali-

cyloylamino-1,2,4-triazol, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-

dihydrazid.

30

4. Basische Costabilisatoren, wie z. B.

Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zu-Stearat, Mg-Behenat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat.

35

5. Nukleierungsmittel, wie z. B.

4-tert.butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.

6. Sonstige Zusätze, wie z. B.

Gleitmittel, z. B. besonders bevorzugt Stearylalkohol, Füllstoffe, Russ, Asbest, Kaolin, Talk, Glasfasern, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher beschrieben. Prozente (%) bedeuten darin Gewichtsprozente, 45 berechnet auf das zu stabilisierende Material.

Beispiel 1

100 Teile unstabilisiertes Polyäthylen hoher Dichte mit einem Molekulargewicht von ca. 500 000 («Lupolen 5260 Z» in Pulverform der Firma BASF) werden mit je 0,05 Teilen Pentaerythrit-tetra-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und 0,1 Teil eines Stabilisators der untenstehenden Tabelle 1 oder 2 trocken gemischt. Die Mischungen werden in einem Brabender-Plastographen bei 220°C und 50 Upm während 20 Minuten geknetet. Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Infolge Vernetzung des Polymeren erfolgt im Verlaufe der Knetzeit nach anfänglicher Konstanz eine rasche Zunahme des Drehmoments. Die Wirksamkeit der Stabilisatoren äussert sich 60 in einer Verlängerung der Konstantzeit.

Die Mischungen werden anschliessend dem Plastographen entnommen und in einer Plattenpresse bei 260° Plattentemperatur zu 1 mm dicken Platten gepresst, welche visuell nach ihrem farblichen Aussehen beurteilt werden. Für die Farbbeurteilung der Tabellen 1 und 2 wurde ein empirische Farbskala verwendet, in welcher 5 Farblosigkeit, 4 eine eben wahrnehmbare, leichte Verfärbung, 3, 2, 1 und <1 eine successiv stärkere Verfärbung bedeuten.

Tabelle 1
Wirksamkeit der erfindungsgemässen
Stabilisatorkombinationen

Phosphitstabilisator	Zeit in Minuten bis Änderung des Drehmomentes	Farbbeurteilung der Pressplatten
Keiner	3 1/2	5
Tris-(2,4-di-tert.butyl-phenyl)-phosphit	10	4-5
Tris-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit	10 1/2	4
Tris-(2-tert.butyl-5-methylphenyl)-phosphit	9	4

Tabelle 2
Wirksamkeit der in US 3 558 554 beschriebenen
unsymmetrischen Triphosphite

Phosphitstabilisator	Zeit in Minuten bis Änderung des Drehmomentes	Farbbeurteilung der Pressplatten
Keiner	3 1/2	5
Di-n-butyl-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit	4	4
Di-phenyl-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit	4 1/2	4-5
Di-n-butyl-(2,6-di-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit	6 1/2	2 (fleckig, inhomogen)

Aus den Daten der Tabellen 1 und 2 geht hervor, dass die Triarylphosphite der Formel I in der Tabelle 1 in Polyolefinen eine besonders gute Wirksamkeit entfalten, verglichen mit den in der Tabelle 2 zu findenden Vergleichsprodukten. Namentlich führt die Mitverwendung von Dilaurylthiodipropionat zu einer Kunststoffmasse mit schlechten Farbeigenschaften.

Beispiel 2

100 Teile unstabilisiertes Polyäthylen hoher Dichte mit einem Molekulargewicht von ca. 500 000 («Lupolen 5260 Z» in Pulverform der Firma BASF) werden mit je 0,1 Teilen Dilaurylthiodipropionat und den Stabilisatoren der untenstehenden Tabelle 3 trocken gemischt. Die Mischungen werden in einem Brabender-Plastographen bei 220°C und 50 Upm während 20 Minuten geknetet. Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Infolge Vernetzung des Polymeren erfolgt im Verlaufe der Knetzeit nach anfänglicher Konstanz eine rasche Zunahme des Drehmomentes. Die Wirksamkeit der Stabilisatoren äussert sich in einer Verlängerung der Konstantzeit. Die Mischungen werden anschliessend dem Plastographen entnommen und in einer Plattenpresse bei 260°C Plattentemperatur zu 1 mm dicken Platten gepresst, welche visuell nach ihrem farblichen Aussehen beurteilt werden. Für die Farbbeurteilung der Tabelle 3 wurde eine empirische Farbskala verwendet, in welcher 5 Farblosigkeit, 4 eine eben wahrnehmbare, leichte Verfärbung; 3, 2, 1 und <1 eine sukzessiv stärkere Verfärbung bedeuten.

Tabelle 3

Teile Stabilisator	Zeit in Minuten bis Änderung des Drehmomentes	Farbbeurteilung der Pressplatten
5 0,05 Teile Pentaerythrit-tetra-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat	2 1/2	1
10 0,05 Teile Pentaerythrit-tetra-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat + 0,1 Teile Tris-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit	5	<1
15 0,05 Teile Pentaerythrit-tetra-3-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat + 0,1 Teile Tris-(2,4-ditert.butylphenyl)-phosphit	6	<1
20 0,05 Teile 1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan + 0,1 Teile Tris-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit	5 1/2	<1
25 0,05 Teile 1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan + 0,1 Teile Tris-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit	9	<1
30 0,05 Teile 2,6-di-tert.butyl-4-methylphenol + 0,1 Teile Tris-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit	5	<1
35 0,05 Teile 2,6-di-tert.butyl-4-methylphenol + 0,1 Teile Tris-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit	10 1/2	<1

Die Resultate zeigen, dass unabhängig von verwendeten Antioxidans bei Mitverwendung von Dilaurylthiodipropionat eine Kunststoffmasse mit schlechten Farbeigenschaften und zum Teil schlechten Konstantzeiten erhalten wird.

Beispiel 3

100 Teile unstabilisiertes Polyäthylen hoher Dichte mit einem Molekulargewicht von ca. 500 000 («Lupolen 5260 Z» in Pulverform der Firma BASF) werden mit den Stabilisatoren der untenstehenden Tabelle 4 in den angegebenen Konzentrationen trocken gemischt. Die Mischungen werden in einem Brabender-Plastographen bei 220°C und 50 Upm während 20 Minuten geknetet. Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Infolge Vernetzung des Polymeren erfolgt im Verlaufe der Knetzeit nach anfänglicher Konstanz eine rasche Zunahme des Drehmomentes. Die Wirksamkeit der Stabilisatoren äussert sich in einer Verlängerung der Konstantzeit.

Tabelle 4

Teile Stabilisator	Zeit in Minuten bis Änderung des Drehmomentes
5 Keiner	2
0,15 Teile Pentaerythrit-tetra-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]	6
60 0,15 Teile Tris-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit	4
0,05 Teile Pentaerythrit-tetra-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]	10 1/2
65 + 0,10 Teile Tris-2-tert.-butyl-4-methylphenyl)-phosphit	

Aus den Daten geht hervor, dass bei gleicher Gesamtkonzentration die erfindungsgemässe Kombination zu einem deutlich besseren Schutzeffekt führt verglichen mit den einzeln eingesetzten Stabilisatoren.

Beispiel 4

100 Teile unstabilisiertes Polyäthylen hoher Dichte mit einem Molekulargewicht von ca. 500 000 («Lupolen 5260 Z» in Pulverform der Firma BASF) werden mit je 0,1 Teil Tris-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit und 0,05 Teilen der

phenolischen Antioxidantien der untenstehenden Tabelle 5 trocken gemischt. Die Mischungen werden in einem Brabender-Plastographen bei 220° und 50 Upm während 20 Minuten geknetet.

5 Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Infolge Vernetzung des Polymeren erfolgt im Verlaufe der Knetzeit nach anfänglicher Konstanz eine rasche Zunahme des Drehmomentes. Die Wirksamkeit der Stabilisatoren äussert sich in einer Verlängerung der Konstantzeit.

Tabelle 5

Phenolisches Antioxidans	Zeit in Minuten bis Änderung des Drehmomentes
Keines	4
Pentaerythrit-tetra-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat	10 ^{1/2}
1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan	8
3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure-octadecylester	7
1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol	8
2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol)	10
4,4'-Thiobis-(6-tert.butyl-3-methylphenol)	11
3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy-toluol	9
Thiobisäthylenglykol-bis-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat	13,5
Äthylenglykol-bis(3,3-bis-3'-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat	8,5
1,3,5-Tris-(3',5'-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat	6
1,1-Bis-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.butylphenyl)-butan	7

Die Resultate zeigen, dass mit einer breiten Auswahl von phenolischen Verbindungen in Kombination mit den Triarylphosphiten eine hervorragende Stabilisierung von Polyäthylen hoher Dichte erzielt wird.

Beispiel 5

100 Teile unstabilisiertes Polyäthylen hoher Dichte mit einem Molekulargewicht von ca. 500 000 («Lupolen 5260 Z» in Pulverform der Firma BASF) werden mit den in der Tabelle 6 angeführten Stabilisatoren in den angegebenen Konzentrationen trocken gemischt. Die Mischungen werden in einem Brabender-Plastographen bei 220°C und 50 Upm während 20 Minuten geknetet. Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Infolge Vernetzung des Polymeren erfolgt im Verlaufe der Knetzeit nach anfänglicher Konstanz eine rasche Zunahme des Drehmomentes. Die Wirksamkeit der Stabilisatoren äussert sich in einer Verlängerung der Konstantzeit.

Tabelle 6

Wirksamkeit der erfindungsgemässen Stabilisatorkombinationen im Vergleich zu den in US 3 533 989 beschriebenen Systemen

Teile Stabilisator	Zeit in Min. bis Änderung des Drehmomentes
0,05 Teile 2,6-ditert.butyl-4-methylphenol + 0,1 Teil Tris-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit	10
0,05 Teile 2,6-ditert.butyl-4-methylphenol + 0,1 Teil Tris-(2,4-ditert.butylphenyl)-phosphit	12

Tabelle 6 (Fortsetzung)

0,05 Teile 2,6-ditert.butyl-4-methylphenol + 0,1 Teil Polygard (Tris-p-nonylphenylphosphit)	5
0,15 Teile Tris-(2-tert.-butyl-4-methylphenyl)-phosphit	4

Beispiel 6

100 Teile unstabilisiertes Polyäthylen hoher Dichte mit einem Molekulargewicht von ca. 500 000 («Lupolen 5260 Z» in Pulverform der Firma BASF) werden mit 0,05 Teilen 3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure-octadecylester und 0,1 Teil Tris-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit trocken gemischt.

250 kg dieser Mischung werden in einer Extrusionsblasanlage (Typ VB 250 der Firma VOITH) bei 227°C Düsentemperatur zu 120-Liter-Fässern verarbeitet. (Frequenz: 10 Minuten pro Schuss; 1 Schuss: 10 kg Material). Die Fässer zeigen eine glatte Innenfläche und sind frei von Gitter- oder Wabenstruktur. Gitter- oder Wabenstruktur oder raue Innenfläche sind die Folge eingetretener Vernetzung des Materials.

Beispiel 7

100 Teile Polypropylen-Pulver (Propathen HF 20 der Firma ICI) werden mit den in der untenstehenden Tabelle 7 angeführten Stabilisatoren in den angegebenen Konzentrationen homogen vermischt. Die erhaltenen Gemische werden 5x hintereinander in einem Einschnuckenextruder bei maximal 260°C (Temperatur der Austragszone) und 100 Upm extrudiert und granuliert. Jeweils nach der 1., 3. und 5. Extrusion wird der Schmelzindex des Materials gemessen. Die Belastung beträgt 2160 g bei 230°C, der Schmelzindex wird in g/10 Min. angegeben. Der Abbau des Materials äussert sich in einem Ansteigen des Schmelzindex.

Tabelle 7

Teile Stabilisator	Schmelzindex nach Anzahl Extrusionen		
	1	3	5
Keiner	14	42	76
0,15 Teile Pentaerythrit-tetra-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]	4,8	6,5	9,0
0,15 Teile Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit	4,0	8,0	12,3
0,075 Teile Pentaerythrit-tetra-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]	3,5	5,0	7,4
+ 0,075 Teile Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit			
0,05 Teile Pentaerythrit-tetra-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]	3,3	4,9	6,6
+ 0,1 Teil Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit			
0,03 Teile Pentaerythrit-tetra-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]	3,2	4,5	6,5
+ 0,12 Teile Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit			
0,15 Teile 3,9-Bis-[1,1-dimethyl-2(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-äthyl]2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]undecan	4,9	6,8	9,0
0,05 Teile 3,9-Bis-[1,1-dimethyl-2(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-äthyl]2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]undecan	3,4	4,5	6,2
+ 0,1 Teil Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit			

Beispiel 8

Werden die symmetrischen Triarylphosphite der Formel I allgemein mit phenolischen Antioxidantien, und insbesondere

den in den Beispielen 1 bis 7 genannten im Verhältnis 10:1 bis 1:5 eingesetzt, kommt man zu ähnlich guten Verarbeitungsbilisationseffekten wie in den genannten Beispielen angegeben.

This Page Blank (uspto)